

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschrift
DE 197 34 471 A 1



Pat'd. T/PTO 11 MAY 2005
⑤1 Int. Cl.⁶:
H 01 L 35/28
H 01 L 35/34

②1 Aktenzeichen: 197 34 471.2
②2 Anmeldetag: 8. 8. 97
④3 Offenlegungstag: 12. 2. 98

DE 197 34 471 A 1

③0 Unionspriorität:

08(1996)-210287 08.08.96 JP

⑦1 Anmelder:

Aisin Seiki K.K., Kariya, Aichi, JP

⑦4 Vertreter:

Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner, 80336 München

⑦2 Erfinder:

Tauchi, Hitoshi, Kariya, Aichi, JP; Hori, Satoru,
Nagoya, Aichi, JP; Ebisumori, Kazuo, Tsukuba,
Ibaragi, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Thermoelektrisches Halbleiterelement und Herstellungsverfahren dafür

⑤7 Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein thermoelektrisches Halbleiterelement durch die folgenden Schritte erhalten: Extrudieren einer Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls, welcher in Form eines Pulvers oder eines Rohkörpers vorliegt, bei einer Temperatur zur Herstellung eines kontinuierlichen Sinterwerkstoffs aus dem thermoelektrischen Halbleiterkristall, und Schneiden des erhaltenen Sinterwerkstoffs in mehrere Stücke.

BEST AVAILABLE COPY

DE 197 34 471 A 1

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein thermoelektrisches Element sowie auf ein Herstellungsverfahren dafür.

5 In der japanischen Offenlegungsschrift Nr. Sho 64-37456, welche ungeprüft am 8. Februar 1989 veröffentlicht wurde, ist ein thermoelektrisches Element offenbart, welches sich in einem Sinterwerkstoff aus einem Mischkristallpulver befindet.

Jedoch ist der Durchmesser jedes Partikels des Pulvers, welcher in einem Bereich von 10 bis 200 μm liegt, und somit in ihrer Gesamtheit die Summe der Grenzberührungsflächen zwischen zwei benachbarten Partikeln relativ groß. Somit hat das herkömmliche thermoelektrische Element eine unzureichende mechanische Festigkeit.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein thermoelektrisches Element ohne einen derartigen Nachteil sowie ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen thermoelektrischen Elements bereitzustellen.

Die vorstehende Aufgabe wird durch ein thermoelektrisches Halbleiterelement gelöst, welches einen durch 15 HeiBextrusion eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls hergestellten Sinterwerkstoff umfaßt.

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend anhand beispielhafter bevorzugter erfindungsgemäßer Ausführungsformen unter Bezugnahme auf die begleitenden Zeichnungen genauer beschrieben.

Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Ansicht einer zur Herstellung eines erfindungsgemäßen thermoelektrischen Elements verwendeten HeiBextrusionsvorrichtung;

Fig. 2 die Art und Weise, wie eine Stange aus gesintertem Material in Stücke geschnitten wird;

Fig. 3 ein Bild einer Gewebestruktur eines Querschnitts des gesinterten thermoelektrischen Elements gemäß einer ersten erfindungsgemäßen Ausführungsform;

Fig. 4 ein Bild einer Gewebestruktur eines Querschnitts des gesinterten thermoelektrischen Elements gemäß einer zweiten erfindungsgemäßen Ausführungsform;

Fig. 5 ein Bild einer Gewebestruktur eines Querschnitts des gesinterten thermoelektrischen Elements gemäß einem ersten Vergleichsbeispiel;

Fig. 6 ein Bild einer Gewebestruktur eines Querschnitts des gesinterten thermoelektrischen Elements gemäß einem zweiten Vergleichsbeispiel.

Nachstehend wird die erste bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsform genau beschrieben.

Zunächst einmal werden Mengen der Rohmaterialien Bi, Te und Se mit jeweils einer Reinheit von 99,9% hergestellt, um eine Zusammensetzung aus $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ zu bilden oder zusammenzustellen. Diese Materialien werden in ein aus Quarzglas gefertigtes Rohr eingeführt oder gegeben.

Anschließend wird zur Einstellung einer Arbeitsdichte (career density) eine derartige Menge an HgBr_2 zu den vorstehenden Materialien gegeben, daß das Verhältnis von Ersterem zu Letzteren 0,09 : 100 Gew.-% beträgt.

Danach wird mit einer Vakuumpumpe das Rohr evakuiert, um so darin ein Vakuum von nicht mehr als 13,3 Pa (0,1 Torr) zu erzeugen, und ein derartiges Rohr wird versiegelt.

Das erhaltene oder unter Vakuum gesetzte Rohr wird anschließend für eine Zeitdauer von 1 Stunde auf eine derartige Weise in eine Schwingbewegung versetzt, daß das Rohr einer Temperatur von 700°C ausgesetzt ist, so daß die vermischten Materialien im Rohr nach dem Schmelzen verrührt werden. Die erhaltenen Materialien bilden nach dem Abkühlen eine Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls.

Eine derartige Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls wird anschließend unter Verwendung einer Schneidevorrichtung oder einer Schneidmühle (nicht gezeigt) zu Pulver zerkleinert, und man erhält Pulver eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls (Pulverisierverfahren).

Die erhaltenen Pulver werden durch ein Sieb (nicht gezeigt) geleitet, um diejenigen auszuwählen, deren Durchmesser jeweils nicht größer als 90 μm ist.

Die erhaltenen oder gesiebten Pulver des thermoelektrischen Halbleiterkristalls werden danach zur HeiBpreßformung in eine in Fig. 1 gezeigte HeiBextrusionsvorrichtung 10 überführt, wie nachstehend genauer ausgeführt wird.

Die HeiBextrusionsvorrichtung 10 schließt eine Form 11 ein. Die Form 11 ist an ihrer äußeren Oberfläche mit einer an eine Stromversorgung (nicht gezeigt) angeschlossenen zylindrischen Heizvorrichtung 12 versehen. Wenn die Stromversorgung eingeschaltet wird, wird der Heizvorrichtung 12 eine Strommenge zugeführt, um die Form 11 auf eine gewünschte Temperatur zu erhitzen.

In der Form 11 ist ein Innenraum 11a und ein Durchgang 11b bereitgestellt. Der Innenraum 11a hat einen zylindrischen Abschnitt 111a mit einem Durchmesser von 20 mm sowie einen stumpfförmigen Boden 111b, dessen Verjüngungswinkel Θ relativ zu einer äußeren Peripherie des Durchgangs 11b auf 45 Grad festgelegt ist. Der zylindrische Abschnitt 111a hat eine Öffnung, welche in einer Ebene mit einer an der entgegengesetzten Seite befindlichen oberen Oberfläche "B" der Form 11 liegt.

Der Durchgang 11b, dessen Durchmesser 2 mm beträgt, ist mit dem stumpfförmigen Boden 111b des Innenraums 11a verbunden und endet in einer Öffnung, welche in einer Ebene mit einer unteren Oberfläche "A" der Form 11 liegt.

An der Seite der oberen Oberfläche "B" der Form 11 ist ein Stempel 13 bereitgestellt. Der Stempel 13 hat die Form einer rund geformten Stange mit dem gleichen Durchmesser wie dem des zylindrischen Abschnitts 111a des Innenraums 11. Der Stempel 13 ist betriebsbereit mit einem betriebenen Motor oder einer hydraulisch betriebenen Vorrichtung verbunden, damit er innerhalb des zylindrischen Abschnitts 111a des Innenraums 11a in wechselseitige Bewegungen entlang der Richtungen C und D gebracht wird.

Ein Temperaturfühler 14 ist zur Messung der Temperatur der Form 11 in einem unteren Abschnitt der Form 11 aufgenommen.

In der vorstehenden Vorrichtung wird die Form 11 durch eine Heizvorrichtung 12 auf eine Temperatur von 400°C erhitzt, und die erhaltene Temperatur bleibt während des Betriebs unverändert. Der Stempel 13 wird so eingestellt, daß an den im Innenraum 11a aufgenommenen Pulvern ein Druck von 980 MPa (10 t/cm²) anliegt. Unter derartigen Bedingungen, wenn der Stempel 13 in die durch das Bezugszeichen C angezeigte Abwärtsrichtung bewegt wird, werden die Pulver des thermoelektrischen Halbleiterkristalls unter einem derartigen Druck und einem derartigen Erhitzen gesintert, was dazu führt, daß ein gesintert thermoelektrischer Halbleiter 16 aus der Öffnung des Durchgangs 11b der Form 11 ausgegeben wird.

Der erhaltene oder gesinterte thermoelektrische Halbleiter 16, welcher einen im wesentlichen runden Querschnitt hat, wird nacheinander aus der Form 11 ausgegeben und wiederum, wie in Fig. 2 gezeigt, in mehrere Stücke 17 mit einer konstanten axialen Länge geschnitten. Es sollte bemerkt werden, daß die Richtung des derartigen Schneidens die Herkunftsrichtung des gesinterten thermoelektrischen Halbleiters 16 im rechten Winkel kreuzt.

Nachstehend wird die zweite bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsform genau beschrieben.

Zunächst einmal werden Mengen der Rohmaterialien Bi, Sb und Te mit jeweils einer Reinheit von 99,9% hergestellt, um eine Zusammensetzung aus Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_{3,15} zu bilden oder zusammenzustellen. Diese Materialien werden in ein aus Quarzglas gefertigtes Rohr eingeführt oder gegeben.

Danach wird mit einer Vakuumpumpe das Rohr evakuiert, um so darin ein Vakuum von nicht mehr als 13,3 Pa (0,1 Torr) zu erzeugen, und ein derartiges Rohr wird versiegelt.

Das erhaltene oder unter Vakuum gesetzte Rohr wird anschließend für eine Zeitdauer von 1 Stunde auf eine derartige Weise in eine Schwingbewegung versetzt, daß das Rohr einer Temperatur von 700°C ausgesetzt ist, so daß die vermischten Materialien im Rohr nach dem Schmelzen verrührt werden. Die erhaltenen Materialien bilden nach dem Abkühlen eine Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls.

Eine derartige Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls wird anschließend unter Verwendung einer Schneidevorrichtung oder einer Schneidmühle (nicht gezeigt) zu Pulver zerkleinert, und man erhält Pulver eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls (Pulverisierverfahren).

Die erhaltenen Pulver werden durch ein Sieb (nicht gezeigt) geleitet, um diejenigen auszuwählen, deren Durchmesser jeweils nicht größer als 50 µm ist.

Die erhaltenen oder gesiebten Pulver des thermoelektrischen Halbleiterkristalls werden danach unter Verwendung der vorstehenden Vorrichtung 10 einer Heißpreßformung unter den Bedingungen, daß die Temperatur der Form 11 350°C und der Druck des Stempels 13 980 MPa (10 t/cm²) beträgt, unterzogen, und der gesinterte thermoelektrische Halbleiter, welcher einen im wesentlichen runden Querschnitt hat, wird nacheinander aus der Form 11 ausgegeben und wiederum, wie in Fig. 2 gezeigt, in mehrere Stücke 17 mit einer konstanten axialen Länge geschnitten. Es sollte bemerkt werden, daß die Richtung des derartigen Schneidens die Herkunftsrichtung des gesinterten thermoelektrischen Halbleiters 16 im rechten Winkel kreuzt.

Nachstehend wird die dritte bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsform genau beschrieben.

Zunächst einmal werden Mengen der Rohmaterialien Bi, Sb, Te und Se mit jeweils einer Reinheit von 99,9% hergestellt, um eine Zusammensetzung aus Bi_{1,5}Sb_{0,4}Te_{2,85}Se_{0,15} zu bilden oder zusammenzustellen. Diese Materialien werden in ein aus Quarzglas gefertigtes Rohr eingeführt oder gegeben.

Anschließend wird zur Einstellung einer Arbeitsdichte eine derartige Menge an CuBr₂ zu den vorstehenden Materialien gegeben, daß das Verhältnis von Ersterem zu Letzteren 0,09 : 100 Gew.-% beträgt.

Danach wird mit einer Vakuumpumpe das Rohr evakuiert, um so darin ein Vakuum von nicht mehr als 13,3 Pa (0,1 Torr) zu erzeugen, und ein derartiges Rohr wird versiegelt.

Das erhaltene oder unter Vakuum gesetzte Rohr wird anschließend für eine Zeitdauer von 1 Stunde auf eine derartige Weise in eine Schwingbewegung versetzt, daß das Rohr einer Temperatur von 700°C ausgesetzt ist, so daß die vermischten Materialien im Rohr nach dem Schmelzen verrührt werden. Die erhaltenen Materialien bilden nach dem Abkühlen eine Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls.

Eine derartige Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls wird anschließend unter Verwendung einer Schneidevorrichtung oder einer Schneidmühle (nicht gezeigt) zu Pulver zerkleinert, und man erhält Pulver eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls (Pulverisierverfahren).

Die erhaltenen Pulver werden durch ein Sieb (nicht gezeigt) geleitet, um diejenigen auszuwählen, deren Durchmesser jeweils nicht größer als 45 µm ist.

Die erhaltenen oder gesiebten Pulver des thermoelektrischen Halbleiterkristalls werden danach unter Verwendung der vorstehenden Vorrichtung 10 einer Heißpreßformung unter den Bedingungen, daß die Temperatur der Form 11 450°C und der Druck des Stempels 13 196 MPa (2 t/cm²) beträgt, unterzogen, und der gesinterte thermoelektrische Halbleiter, welcher einen im wesentlichen runden Querschnitt hat, wird nacheinander aus der Form 11 ausgegeben und wiederum, wie in Fig. 2 gezeigt, in mehrere Stücke 17 mit einer konstanten axialen Länge geschnitten. Es sollte bemerkt werden, daß die Richtung des derartigen Schneidens die Herkunftsrichtung des gesinterten thermoelektrischen Halbleiters 16 im rechten Winkel kreuzt.

Nachstehend wird die vierte bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsform genau beschrieben.

Zunächst einmal werden Mengen der Rohmaterialien Bi, Te und Se mit jeweils einer Reinheit von 99,9% hergestellt, um eine Zusammensetzung aus Bi₂Te₂Se_{0,3} zu bilden oder zusammenzustellen. Diese Materialien werden in ein aus Quarzglas gefertigtes Rohr eingeführt oder gegeben.

Anschließend wird zur Einstellung einer Arbeitsdichte eine derartige Menge an HgBr₂ zu den vorstehenden Materialien gegeben, daß das Verhältnis von Ersterem zu Letzteren 0,09 : 100 Gew.-% beträgt.

Danach wird mit einer Vakuumpumpe das Rohr evakuiert, um so darin ein Vakuum von nicht mehr als 13,3 Pa (0,1 Torr) zu erzeugen, und ein derartiges Rohr wird versiegelt.

Das erhaltene oder unter Vakuum gesetzte Rohr wird anschließend für eine Zeitdauer von 1 Stunde auf eine derartige Weise in eine Schwingbewegung versetzt, daß das Rohr einer Temperatur von 700°C ausgesetzt ist, so

daß die vermischten Materialien im Rohr nach dem Schmelzen verrührt werden. Die erhaltenen Materialien bilden nach dem Abkühlen eine Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls.

Eine derartige Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls wird anschließend unter Verwendung einer Schneidevorrichtung oder einer Schneidmühle (nicht gezeigt) zu Pulver zerkleinert, und man erhält Pulver eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls (Pulverisierverfahren).

Die erhaltenen Pulver werden durch ein Sieb (nicht gezeigt) geleitet, um diejenigen auszuwählen, deren Durchmesser jeweils 45–90 µm beträgt.

Die erhaltenen oder gesiebten Pulver des thermoelektrischen Halbleiterkristalls werden danach unter Verwendung der vorstehenden Vorrichtung 10 einer Heißpreßformung unter den Bedingungen, daß die Temperatur der Form 11 400°C und der Druck des Stempels $13,49 \cdot 10^3$ MPa (50 t/cm^2) beträgt, unterzogen, und der gesinterte thermoelektrische Halbleiter, welcher einen im wesentlichen runden Querschnitt hat, wird nacheinander aus der Form 11 ausgegeben und wiederum, wie in Fig. 2 gezeigt, in mehrere Stücke 17 mit einer konstanten axialen Länge geschnitten. Es sollte bemerkt werden, daß die Richtung des derartigen Schneidens die Herkunftsrichtung des gesinterten thermoelektrischen Halbleiters 16 im rechten Winkel kreuzt.

Nachstehend wird die fünfte bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsform genau beschrieben.

Zunächst einmal werden Mengen der Rohmaterialien Bi, Te und Se mit jeweils einer Reinheit von 99,9% hergestellt, um eine Zusammensetzung aus $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ zu bilden oder zusammenzustellen. Diese Materialien werden in ein aus Quarzglas gefertigtes Rohr eingeführt oder gegeben.

Anschließend wird zur Einstellung einer Arbeitsdichte eine derartige Menge an HgBr_2 zu den vorstehenden Materialien gegeben, daß das Verhältnis von Ersterem zu Letzteren 0,09 : 100 Gew.-% beträgt.

Danach wird mit einer Vakuumpumpe das Rohr evakuiert, um so darin ein Vakuum von nicht mehr als 13,3 Pa (0,1 Torr) zu erzeugen, und ein derartiges Rohr wird versiegelt.

Das erhaltene oder unter Vakuum gesetzte Rohr wird anschließend für eine Zeitdauer von 1 Stunde auf eine derartige Weise in eine Schwingbewegung versetzt, daß das Rohr einer Temperatur von 700°C ausgesetzt ist, so daß die vermischten Materialien im Rohr nach dem Schmelzen verrührt werden. Die erhaltenen Materialien bilden nach dem Abkühlen eine Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls.

Eine derartige Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls wird anschließend unter Verwendung einer Schneidevorrichtung oder einer Schneidmühle (nicht gezeigt) zu Pulver zerkleinert, und man erhält Pulver eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls (Pulverisierverfahren).

Die erhaltenen Pulver werden durch ein Sieb (nicht gezeigt) geleitet, um diejenigen auszuwählen, deren Durchmesser jeweils nicht größer als 10 µm ist.

Die erhaltenen oder gesiebten Pulver des thermoelektrischen Halbleiterkristalls werden danach unter Verwendung der vorstehenden Vorrichtung 10 einer Heißpressformung unter den Bedingungen, daß die Temperatur der Form 11 350°C und der Druck des Stempels $13,59 \cdot 10^3$ MPa (60 t/cm^2) beträgt, unterzogen, und der gesinterte thermoelektrische Halbleiter, welcher einen im wesentlichen runden Querschnitt hat, wird nacheinander aus der Form 11 ausgegeben und wiederum, wie in Fig. 2 gezeigt, in mehrere Stücke 17 mit einer konstanten axialen Länge geschnitten. Es sollte bemerkt werden, daß die Richtung des derartigen Schneidens die Herkunftsrichtung des gesinterten thermoelektrischen Halbleiters 16 im rechten Winkel kreuzt.

Nachstehend wird die sechste bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsform genau beschrieben.

Zunächst einmal werden Mengen der Rohmaterialien Bi, Sb, Te und Se mit jeweils einer Reinheit von 99,9% hergestellt, um eine Zusammensetzung aus $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ zu bilden oder zusammenzustellen. Diese Materialien werden in ein aus Quarzglas gefertigtes Rohr eingeführt oder gegeben.

Anschließend wird zur Einstellung einer Arbeitsdichte eine derartige Menge an Ag zu den vorstehenden Materialien gegeben, daß das Verhältnis von Ersterem zu Letzteren 0,016 : 100 Gew.-% beträgt.

Danach wird mit einer Vakuumpumpe das Rohr evakuiert, um so darin ein Vakuum von nicht mehr als 13,3 Pa (0,1 Torr) zu erzeugen, und ein derartiges Rohr wird versiegelt.

Das erhaltene oder unter Vakuum gesetzte Rohr wird anschließend für eine Zeitdauer von 1 Stunde auf eine derartige Weise in eine Schwingbewegung versetzt, daß das Rohr einer Temperatur von 700°C ausgesetzt ist, so daß die vermischten Materialien im Rohr nach dem Schmelzen verrührt werden. Die erhaltenen Materialien bilden nach dem Abkühlen eine Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls.

Eine derartige Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls wird anschließend unter Verwendung einer Schneidevorrichtung oder einer Schneidmühle (nicht gezeigt) zu Pulver zerkleinert, und man erhält Pulver eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls (Pulverisierverfahren).

Die erhaltenen Pulver werden durch ein Sieb (nicht gezeigt) geleitet, um diejenigen auszuwählen, deren Durchmesser jeweils nicht größer als 120 µm ist.

Die erhaltenen oder gesiebten Pulver des thermoelektrischen Halbleiterkristalls werden danach unter Verwendung der vorstehenden Vorrichtung 10 einer Heißpressformung unter den Bedingungen, daß die Temperatur der Form 11 550°C und der Druck des Stempels 13 98 MPa (1 t/cm^2) beträgt, unterzogen, und der gesinterte thermoelektrische Halbleiter, welcher einen im wesentlichen runden Querschnitt hat, wird nacheinander aus der Form 11 ausgegeben und wiederum, wie in Fig. 2 gezeigt, in mehrere Stücke 17 mit einer konstanten axialen Länge geschnitten. Es sollte bemerkt werden, daß die Richtung des derartigen Schneidens die Herkunftsrichtung des gesinterten thermoelektrischen Halbleiters 16 im rechten Winkel kreuzt.

Nachstehend wird die siebte bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsform genau beschrieben.

Zunächst einmal werden Mengen der Rohmaterialien Bi, Sb und Te mit jeweils einer Reinheit von 99,9% hergestellt, um eine Zusammensetzung aus $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{3,0}$ zu bilden oder zusammenzustellen. Diese Materialien werden in ein aus Quarzglas gefertigtes Rohr eingeführt oder gegeben.

Anschließend wird zur Einstellung einer Arbeitsdichte eine derartige Menge an Ag zu den vorstehenden Materialien gegeben, daß das Verhältnis von Ersterem zu Letzteren 0,016 : 100 Gew.-% beträgt.

Danach wird mit einer Vakuumpumpe das Rohr evakuiert, um so darin ein Vakuum von nicht mehr als 13,3 Pa (0,1 Torr) zu erzeugen, und ein derartiges Rohr wird versiegelt.

Das erhaltene oder unter Vakuum gesetzte Rohr wird anschließend für eine Zeitdauer von 1 Stunde auf eine derartige Weise in eine Schwingbewegung versetzt, daß das Rohr einer Temperatur von 700°C ausgesetzt ist, so daß die vermischten Materialien im Rohr nach dem Schmelzen verrührt werden. Die erhaltenen Materialien bilden nach dem Abkühlen eine Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls.

Eine derartige Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls wird anschließend unter Verwendung einer Schneidevorrichtung oder einer Schneidmühle (nicht gezeigt) zu Pulver zerkleinert, und man erhält Pulver eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls (Pulverisierverfahren).

Die erhaltenen Pulver werden durch ein Sieb (nicht gezeigt) geleitet, um diejenigen auszuwählen, deren Durchmesser jeweils 20–90 µm beträgt.

Die erhaltenen oder gesiebten Pulver des thermoelektrischen Halbleiterkristalls werden danach unter Verwendung der vorstehenden Vorrichtung 10 einer Heißpreßformung unter den Bedingungen, daß die Temperatur der Form 11 500°C und der Druck des Stempels $13,96 \cdot 10^3$ MPa (20 t/cm²) beträgt, unterzogen, und der gesinterte thermoelektrische Halbleiter, welcher einen im wesentlichen runden Querschnitt hat, wird nacheinander aus der Form 11 ausgegeben und wiederum, wie in Fig. 2 gezeigt, in mehrere Stücke 17 mit einer konstanten axialen Länge geschnitten. Es sollte bemerkt werden, daß die Richtung des derartigen Schneidens die Herkunftsrichtung des gesinterten thermoelektrischen Halbleiters 16 im rechten Winkel kreuzt.

Nachstehend wird die achte bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsform genau beschrieben.

Zunächst einmal werden Mengen der Rohmaterialien Bi, Sb und Te mit jeweils einer Reinheit von 99,9% hergestellt, um eine Zusammensetzung aus Bi_{4,6}Sb_{1,4}Te_{3,25} zu bilden oder zusammenzustellen. Diese Materialien werden in ein aus Quarzglas gefertigtes Rohr eingeführt oder gegeben.

Danach wird mit einer Vakuumpumpe das Rohr evakuiert, um so darin ein Vakuum von nicht mehr als 13,3 Pa (0,1 Torr) zu erzeugen, und ein derartiges Rohr wird versiegelt.

Das erhaltene oder unter Vakuum gesetzte Rohr wird anschließend für eine Zeitdauer von 1 Stunde auf eine derartige Weise in eine Schwingbewegung versetzt, daß das Rohr einer Temperatur von 700°C ausgesetzt ist, so daß die vermischten Materialien im Rohr nach dem Schmelzen verrührt werden. Die erhaltenen Materialien bilden nach dem Abkühlen eine Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls.

Eine derartige Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls wird anschließend unter Verwendung einer Schneidevorrichtung oder einer Schneidmühle (nicht gezeigt) zu Pulver zerkleinert, und man erhält Pulver eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls (Pulverisierverfahren).

Die erhaltenen Pulver werden durch ein Sieb (nicht gezeigt) geleitet, um diejenigen auszuwählen, deren Durchmesser jeweils nicht größer als 10 µm ist.

Die erhaltenen oder gesiebten Pulver des thermoelektrischen Halbleiterkristalls werden danach unter Verwendung der vorstehenden Vorrichtung 10 einer Heißpreßformung unter den Bedingungen, daß die Temperatur der Form 11 300°C und der Druck des Stempels $13,49 \cdot 10^3$ MPa (50 t/cm²) beträgt, unterzogen, und der gesinterte thermoelektrische Halbleiter, welcher einen im wesentlichen runden Querschnitt hat, wird nacheinander aus der Form 11 ausgegeben und wiederum, wie in Fig. 2 gezeigt, in mehrere Stücke 17 mit einer konstanten axialen Länge geschnitten. Es sollte bemerkt werden, daß die Richtung des derartigen Schneidens die Herkunftsrichtung des gesinterten thermoelektrischen Halbleiters 16 im rechten Winkel kreuzt.

Nachstehend wird das erste Vergleichsbeispiel genau beschrieben.

Zunächst einmal werden Mengen der Rohmaterialien Bi, Te und Se mit jeweils einer Reinheit von 99,9% hergestellt, um eine Zusammensetzung aus Bi₂Te_{2,85}Se_{0,15} zu bilden oder zusammenzustellen. Diese Materialien werden in ein aus Quarzglas gefertigtes Rohr eingeführt oder gegeben.

Anschließend wird zur Einstellung einer Arbeitsdichte eine derartige Menge an HgBr₂ zu den vorstehenden Materialien gegeben, daß das Verhältnis von Ersterem zu Letzteren 0,09 : 100 Gew.-% beträgt.

Danach wird mit einer Vakuumpumpe das Rohr evakuiert, um so darin ein Vakuum von nicht mehr als 13,3 Pa (0,1 Torr) zu erzeugen, und ein derartiges Rohr wird versiegelt.

Das erhaltene oder unter Vakuum gesetzte Rohr wird anschließend für eine Zeitdauer von 1 Stunde auf eine derartige Weise in eine Schwingbewegung versetzt, daß das Rohr einer Temperatur von 700°C ausgesetzt ist, so daß die vermischten Materialien im Rohr nach dem Schmelzen verrührt werden. Die erhaltenen Materialien bilden nach dem Abkühlen eine Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls.

Eine derartige Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls wird anschließend unter Verwendung einer Schneidevorrichtung oder einer Schneidmühle (nicht gezeigt) zu Pulver zerkleinert, und man erhält Pulver eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls (Pulverisierverfahren).

Die erhaltenen Pulver werden durch ein Sieb (nicht gezeigt) geleitet, um diejenigen auszuwählen, deren Durchmesser jeweils nicht größer als 37–74 µm ist.

Die erhaltenen oder gesiebten Pulver des thermoelektrischen Halbleiterkristalls werden danach mittels einem ht-Druckverfahren, bei welchem die Temperatur der Form 400°C und der Druck des Stempels 44,1 MPa (0,45 t/cm²) beträgt, in einen gesinterten thermoelektrischen Halbleiterkristall, welcher eine im wesentlichen runde Platte ist, überführt. Das erhaltene gesinterte Element wird wiederum in mehrere Stücke geschnitten.

Nachstehend wird das zweite Vergleichsbeispiel genau beschrieben.

Zunächst einmal werden Mengen der Rohmaterialien Bi, Sb und Te mit jeweils einer Reinheit von 99,9% hergestellt, um eine Zusammensetzung aus Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_{0,15} zu bilden oder zusammenzustellen. Diese Materialien werden in ein aus Quarzglas gefertigtes Rohr eingeführt oder gegeben.

Danach wird mit einer Vakuumpumpe das Rohr evakuiert, um so darin ein Vakuum von nicht mehr als 13,3 Pa (0,1 Torr) zu erzeugen, und ein derartiges Rohr wird versiegelt.

Das erhaltene oder unter Vakuum gesetzte Rohr wird anschließend für eine Zeitdauer von 1 Stunde auf eine

derartige Weise in eine Schwingbewegung versetzt, daß das Rohr einer Temperatur von 700°C ausgesetzt ist, so daß die vermischten Materialien im Rohr nach dem Schmelzen verrührt werden. Die erhaltenen Materialien bilden nach dem Abkühlen eine Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls.

Eine derartige Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls wird anschließend unter Verwendung einer Schneidevorrichtung oder einer Schneidmühle (nicht gezeigt) zu Pulver zerkleinert, und man erhält Pulver eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls (Pulverisierverfahren).

Die erhaltenen Pulver werden durch ein Sieb (nicht gezeigt) geleitet, um diejenigen auszuwählen, deren Durchmesser jeweils 20–150 µm beträgt.

Die erhaltenen oder gesiebten Pulver des thermoelektrischen Halbleiterkristalls werden danach mittels einem ht-Druckverfahren, bei welchem die Temperatur der Form 380°C und der Druck des Stempels 49 MPa (0,5 t/cm²) beträgt, in einen gesinterten thermoelektrischen Halbleiterkristall, welcher eine im wesentlichen runde Platte ist, überführt. Das erhaltene gesinterte Element wird wiederum in mehrere Stücke geschnitten.

Nachstehend sind die Ergebnisse der vorstehenden Ausführungsformen und Vergleichsbeispiele erläutert.

Bei jeder der Ausführungsformen (1) bis (8) und jedem der Vergleichsbeispiele [1] und [2] wird ein Teststück hergestellt und seine Kompressionsfestigkeit, sein Seebeck-Effekt-Koeffizient und seine elektrische Leitfähigkeit gemessen. In der nachstehenden einzigen Tabelle sind diese Werte ebenso wie die Produktbedingungen aufgeführt. Entlang der Extrusionsrichtung und der dazu senkrechten Richtung werden der Seebeck-Effekt-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit für jedes der Teststücke der Ausführungsformen gemessen. Entlang der Preßrichtung und der dazu senkrechten Richtung werden der Seebeck-Effekt-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit für jedes der Teststücke der heißgepreßten Vergleichsbeispiele gemessen. Die Testproben der thermoelektrischen Elemente gemäß der ersten Ausführungsform, der zweiten Ausführungsform, dem ersten Vergleichsbeispiel und dem zweiten Vergleichsbeispiel sind auf mikrophotographische Art jeweils in den Fig. 3 (x 10000), 4 (x 10000), 5 (x 400) und 6 (x 400) gezeigt, wobei "x" Vergrößerung bedeutet.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(1)	(2)
Her- stel- lungs- be- din- gung- en	Zusammensetzung	Bi ₂ Te _{2,85} Se _{0,15}	Bi _{1,6} Sb _{0,4} Te _{2,85} Se _{0,15}	Bi ₂ Te _{2,7} Se _{0,3}	Bi ₂ Te _{2,85} Se _{0,15}	Bi _{0,4} Sb _{1,6} Te _{2,85} Se _{0,15}	Bi _{0,5} Sb _{1,5} Te _{3,0}	Bi _{0,6} Sb _{1,4} Te _{3,25}	Bi ₂ Te _{2,85} Se _{0,15}	Bi _{0,5} Sb _{1,5} Te _{0,15}
	Additiv (Gew.-%)	-	-	HgBr ₂ (0,09)	HgBr ₂ (0,09)	Ag (0,016)	Ag (0,016)	-	HgBr ₂ (0,09)	-
	Partikeldurchmesser (µm)	~90	~50	~45	45~90	~10	20~90	~10	37~74	20~150
	Temperatur (°C)	400	350	450	400	350	500	300	400	380
	Druck (MPa)	980 [10]	980 [10]	196 [2]	4,9·10 ³ [50]	98 [1]	2,0·10 ³ [20]	4,9·10 ³ [50]	44,1 [0,45]	49 [0,5]
Cha- rak- teri- sti- sche Werte	Kompressionsfestigkeit (MPa) [kg/mm ²]	245 [25]	255 [26]	225 [23]	196 [20]	216 [22]	225 [23]	206 [21]	48 [5]	69 [7]
	Seebeck- Koeffi- zient (µV/K)	-205	196	-213	-198	-209	195	203	-195	193
	Extrusions- richtung									
	senkrechte Richtung	-206	200	-210	-199	-206	199	205	-190	201
	Extrusions- richtung	1080	1060	890	1020	1070	1100	920	750	950
elektri- sche Leit- fähigkeit (1/Ωcm)	senkrechte Richtung	890	790	670	820	590	920	780	210	230
	Mikrophotographie	Fig. 3	Fig. 4						Fig. 5	Fig. 6

In der einzigen Tabelle ist gezeigt, daß jede der erfindungsgemäßen Ausführungsformen jedem Vergleichsbeispiel hinsichtlich der thermoelektrischen Eigenschaften überlegen ist. Diese Tatsachen scheinen wie nachste-

hend begründbar oder aber auch zu sein. Im einzelnen ist, wie aus den Fig. 3—6 ersichtlich, der Durchmesser jedes gesinterten Pulvers des thermoelektrischen Halbleiters sehr klein oder beträgt in den meisten Fällen weniger als 10 μm . Im Gegensatz dazu ist der Durchmesser jedes gesinterten Pulvers des thermoelektrischen Halbleiters gemäß der Vergleichsbeispiele vergleichsweise groß oder etwa 50 μm . Es erscheint vorstellbar, daß während der vorstehenden Extrusion des thermoelektrischen Halbleiters die Pulver umkristallisiert werden, was zu einer Vergrößerung der Kristallgrenzen im Kontaktbereich und zu einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit führt.

Jede der erfindungsgemäßen Ausführungsformen ist jedem Vergleichsbeispiel ebenfalls hinsichtlich der mechanischen Festigkeit oder Kompressionsfestigkeit überlegen. Dies scheint darauf zurückzuführen zu sein, daß bei den erfindungsgemäßen Ausführungsformen die Kontaktbereiche eines Fragments zu anderen größer als bei den Vergleichsbeispielen sind und daher das Vorschreiten von Rissen im gesinterten Element der erfindungsgemäßen Ausführungsformen wahrscheinlich gestört ist.

Weiterhin ist die entlang der Extrusionsrichtung gemessene thermoelektrische Eigenschaft der in dazu senkrechter Richtung gemessen überlegen, was darauf zurückzuführen ist, daß die C-Ebene (Spaltebene) parallel zur Extrusionsrichtung angeordnet zu sein scheint.

Zusammenfassend sind die folgenden Ergebnisse oder Vorzüge aus der vorstehenden Beschreibung oder Erläuterung ersichtlich.

Der Einsatz eines Heißextrusionsverfahrens zur Herstellung des Sinterwerkstoffs des thermoelektrischen Halbleiterelements (Sinterprodukt) führt dazu, daß das erhaltene Sinterprodukt sowohl hinsichtlich der thermoelektrischen Eigenschaft als auch hinsichtlich der mechanischen Festigkeit ausgezeichnet ist.

Das Schneiden des extrudierten Sinterwerkstoffs wird entlang einer senkrecht zur Extrusionsrichtung des Sinterwerkstoffs befindlichen Richtung durchgeführt, was dazu führt, daß mehrere Sinterprodukte mit unterschiedlicher Länge erhalten werden können.

Die Heißextrusion zur Herstellung des Sinterwerkstoffs wird bei einer im Bereich von 200 bis 580°C liegenden Temperatur durchgeführt, wodurch eine stabile Herstellung des Sinterprodukts ermöglicht wird. Der Grund hierfür ist, daß bei einer Temperatur unterhalb von 200°C jedes Partikel des Pulvers aufgrund von Umkristallisation kleiner wird und bei einer 580°C übersteigenden Temperatur das Pulver an sich schmilzt, wodurch die Heißextrusion unmöglich gemacht wird.

Der Extrusionsbereichsdruck zum Erreichen einer geeigneten Extrusionsgeschwindigkeit für eine gute Produktivität beträgt nicht weniger als 49 MPa (500 kg/cm²), was darauf zurückzuführen ist, daß ein geringerer Druck als 49 MPa (500 kg/cm²) zu einer außerordentlich niedrigen Extrusionsgeschwindigkeit führt.

Der Durchmesser des Sinterwerkstoffs des thermoelektrischen Halbleiterkristalls beträgt weniger als 10 μm , was zur Zunahme seiner mechanischen Festigkeit führt.

Der thermoelektrische Halbleiterkristall wird durch eine Formel $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z\text{Se}_a$, wobei $0,35 \leq x \leq 0,65$, $1,35 \leq y \leq 1,65$, $2,65 \leq z \leq 3,3$, $0 < a \leq 0,35$, oder durch eine Formel $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ dargestellt, wobei $0,35 \leq x \leq 0,65$, $1,35 \leq y \leq 1,65$, $2,65 \leq z \leq 3,3$, was dazu führt, daß die thermoelektrische Eigenschaft des thermoelektrischen Halbleitersinterwerkstoffs vom p-Typ beträchtlich erhöht ist.

Der thermoelektrische Halbleiterkristall wird durch eine Formel $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z\text{Se}_a$, wobei $1,35 \leq x \leq 2,05$, $0 \leq y \leq 0,65$, $2,65 \leq z \leq 3,1$, $0 < a \leq 0,35$, durch eine Formel $\text{Bi}_x\text{Te}_z\text{Se}_a$, wobei $1,35 \leq x \leq 2,05$, $2,65 \leq z \leq 3,1$, $0 < a \leq 0,35$, oder durch eine Formel Bi_xTe_z dargestellt, wobei $1,35 \leq x \leq 2,05$, $2,65 \leq z \leq 3,1$, was dazu führt, daß die thermoelektrische Eigenschaft des thermoelektrischen Halbleitersinterwerkstoffs vom n-Typ beträchtlich erhöht ist.

Es muß bemerkt werden, daß durch Weglassen des vorstehenden Pulverisierungsschritts ein Rohkörper der Legierung des thermoelektrischen Halbleiterkristalls in den Heißextrusionsschritt eingeführt werden kann. Der Grund hierfür ist, daß ein derartiger Rohkörper durch den Druck des Stempels 13 während des Heißextrusionsschritts in den Pulverzustand überführt wird. Durch ein derartiges Weglassen des Pulverisierungsschritts wird die Produktivität gesteigert.

Wie vorstehend beschrieben wird ein thermoelektrisches Halbleiterelement durch die folgenden Schritte erhalten: Extrudieren einer Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls, welche in Form eines Pulvers oder eines Rohkörpers vorliegt, bei einer Temperatur zur Herstellung eines kontinuierlichen Sinterwerkstoffs aus dem thermoelektrischen Halbleiterkristall, und Schneiden des erhaltenen Sinterwerkstoffs in mehrere Stücke.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Halbleiterelements, gekennzeichnet durch die Schritte:

Extrudieren einer Legierung eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls bei einer Temperatur zur Herstellung eines kontinuierlichen Sinterwerkstoffs aus dem thermoelektrischen Halbleiter; und

Schneiden des erhaltenen Sinterwerkstoffs in mehrere Stücke.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung des thermoelektrischen Halbleiterkristalls in Form eines Pulvers vorliegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung des thermoelektrischen Halbleiters in Form eines Rohkörpers vorliegt.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Schneiden aus einer senkrecht zur Extrusionsrichtung des Sinterwerkstoffs befindlichen Richtung durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur im Bereich von 200 bis 580°C liegt.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Extrusionsbereichsdruck nicht weniger als 49 MPa (500 kg/cm²) beträgt.
7. Thermoelektrisches Halbleiterelement, gekennzeichnet durch einen durch Heißextrusion erhaltenen Sinterwerkstoff eines thermoelektrischen Halbleiterkristalls.
8. Thermoelektrisches Halbleiterelement nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser des Sinterwerkstoffs des thermoelektrischen Halbleiterkristalls weniger als 10 µm beträgt. 5
9. Thermoelektrisches Halbleiterelement nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der thermoelektrische Halbleiterkristall durch eine Formel $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z\text{Se}_a$ dargestellt ist, wobei $0,35 \leq x \leq 0,65$, $1,35 \leq y \leq 1,65$, $2,65 \leq z \leq 3,3$, $0 < a \leq 0,35$ ist.
10. Thermoelektrisches Halbleiterelement nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der thermoelektrische Halbleiterkristall durch eine Formel $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ dargestellt ist, wobei $0,35 \leq x \leq 0,65$, $1,35 \leq y \leq 1,65$, $2,65 \leq z \leq 3,3$ ist. 10
11. Thermoelektrisches Halbleiterelement nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der thermoelektrische Halbleiterkristall durch eine Formel $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z\text{Se}_a$ dargestellt ist, wobei $1,35 \leq x \leq 2,05$, $0 \leq y \leq 0,65$, $2,65 \leq z \leq 3,1$, $0 < a \leq 0,35$ ist. 15
12. Thermoelektrisches Halbleiterelement nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der thermoelektrische Halbleiterkristall durch eine Formel $\text{Bi}_x\text{Te}_z\text{Se}_a$ dargestellt ist, wobei $1,35 \leq x \leq 2,05$, $2,65 \leq z \leq 3,1$, $0 < a \leq 0,35$ ist.
13. Thermoelektrisches Halbleiterelement nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der thermoelektrische Halbleiterkristall durch eine Formel Bi_xTe_z dargestellt ist, wobei $1,35 \leq x \leq 2,05$, $2,65 \leq z \leq 3,1$ ist. 20
14. Thermoelektrisches Halbleiterelement nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Sinterwerkstoff des thermoelektrischen Halbleiterkristalls durch die Abfolge der Herstellung eines Rohmaterials als Pulver des thermoelektrischen Halbleiterkristalls, der Herstellung eines kontinuierlichen Sinterwerkstoffs des thermoelektrischen Halbleiterkristalls durch eine Heißextrusion und des Schneidens des erhaltenen Sinterwerkstoffs in mehrere Stücke erhalten wird. 25

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

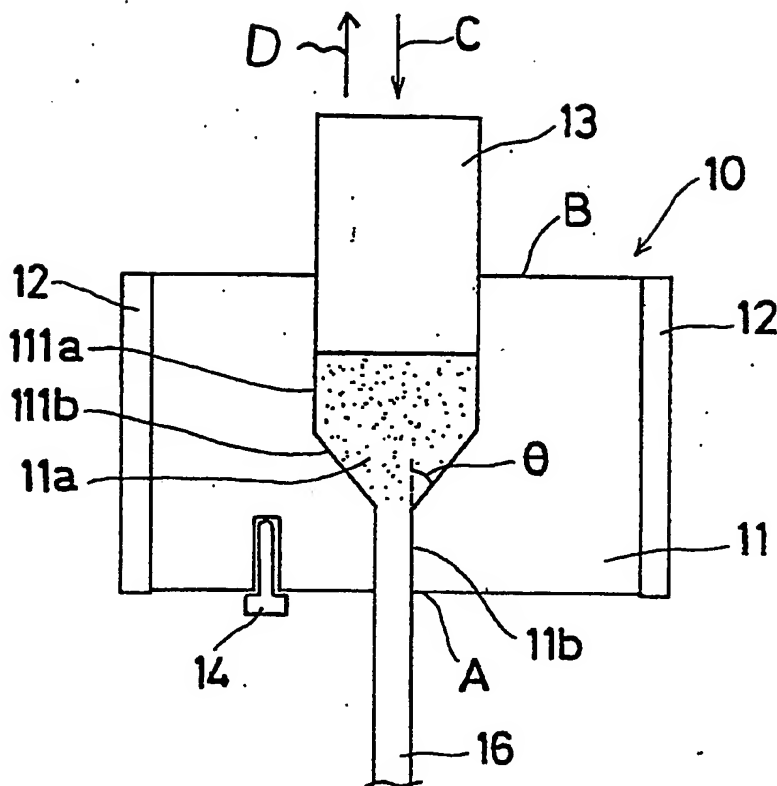


Fig. 2

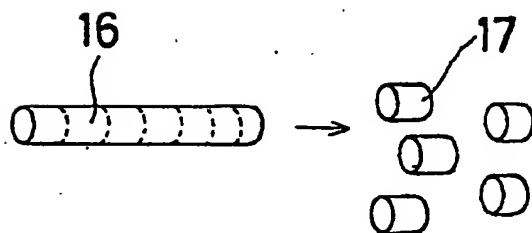


Fig. 3

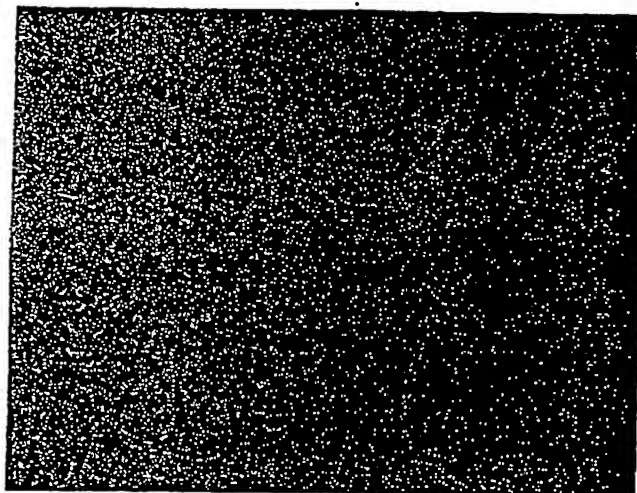


Fig. 4

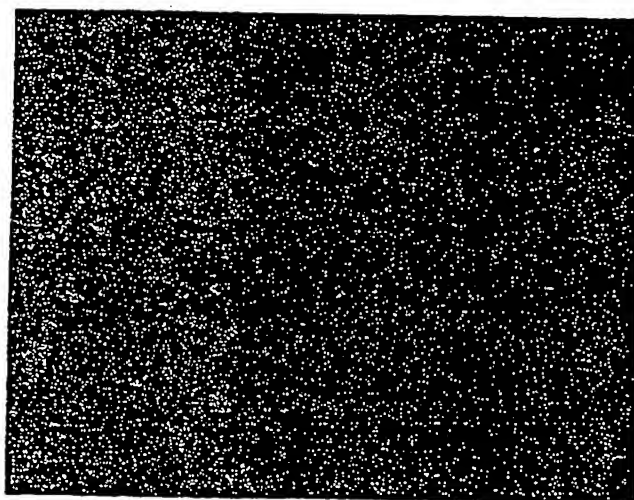


Fig. 5

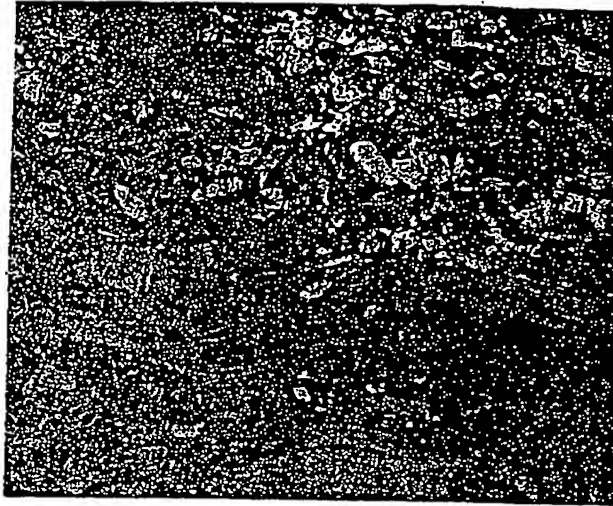


Fig. 6



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.